

未来的材料科学

WEILAIDECHAILIAOKEXUE

● 于维平 / 申从祥 / 李荻 编译

● 北京航空航天大学出版社

未来的材料科学

于维平
申从祥 编译
李 荻

北京航空航天大学出版社

内 容 简 介

本书介绍了80年代材料科学的最新研究成果。主要包括轻合金非晶态材料、金属磁性材料、有机化学复合材料、电子复合材料及混晶电子学、集离子束成膜技术及新的表面分析技术，并介绍了材料的分子设计基础。

本书有助于从事材料科学研究、生产、教学的研究人员、技术人员及高等院校的有关专业的师生开拓视野、丰富知识，也可供材料、化工、电子、机械、航空航天等行业的科技人员参考。

未 来 的 材 料 科 学

WEILAI DE CAILIAO KEXUE

于维平

申从祥 编译

李 荻

责任编辑 曾昭奇

北京航空航天大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经销

北京农业工程大学印刷厂印装

850×1168 1/32 印张：7.5 字数：202千字

1990年11月第一版 1990年11月第一次印刷 印数：2500册

ISBN 7-81012-185-5/TB·031 定价：1.75元

《未来的材料科学》出版说明

能源、信息和材料是现代文明的三大支柱，其中材料是一切技术发展的物质基础。而新型材料的品种、数量和质量无疑标志了国家农业、工业、国防和科学技术发展的水平，它的研制和发展是多种学科互相交叉和互相渗透的结果。在当今时代，许多跨学科、跨行业的高分子材料、功能材料、结构材料以及复合材料以其特殊的功能、优异的性能向人们展示了新型材料诱人的魅力，研究并开发它们将具有非常重要的经济和战略意义。

本书是以增本健为首的27名专家教授于1989年日本国第三次〈大学与科学〉学术会议上发表的论文集。译者在此基础上对文章的某些部分进行了补充，并对文中有明显印刷错误的地方进行了订正，一些地方略有删节。其中，第一部分、第二部分、第三部分、第四部分由于维平编译、第五部分、第六部分由申从祥编译，第七部分由李荻编译。承蒙谢希文教授、张忠林副教授、周自强副教授、王世中副教授校阅，在此深表谢意。

限于专业范围和译者水平，定有不妥之处，欢迎读者批评指正。

编 译 者

1989.12

目 录

第一部分 轻合金非晶态材料及异质材料界面的物性

- 〔一〕 高强度非晶态轻合金的魅力…………… (3)
 - 一、非晶态铝合金的性质…………… (3)
 - 二、非晶态镁合金的性质…………… (9)
 - 三、非晶态轻合金材料的制造方法…………… (11)
 - 四、铝基非晶态合金的应用前景…………… (12)
- 〔二〕 开发新的电子复合材料…………… (14)
 - 一、异种材料的叠层结构及其问题…………… (15)
 - 二、异质结构外延生长的实际情况…………… (16)
 - 三、EBE—外延生长方法…………… (17)
- 〔三〕 化合物半导体界面的物性及应用…………… (22)
 - 一、界面能级的分布和界面相关性…………… (23)
 - 二、统一的DIGS模型…………… (25)
 - 三、界面的精巧结构…………… (26)
 - 四、界面能级的电子行为…………… (28)
 - 五、由界面控制层控制界面物性…………… (28)

第二部分 开发新的金属磁性材料

- 〔一〕 微细磁铁的风采…………… (35)
 - 一、开发微细磁畴的测试方法…………… (36)
 - 二、微粒子试样的制备和分析…………… (36)
 - 三、微细化的磁畴…………… (40)
- 〔二〕 通向超强磁铁的道路…………… (47)
 - 一、铁基合金磁铁…………… (49)
 - 二、铁氧体磁铁…………… (51)

三、稀土类磁铁·····	(52)
〔三〕 向磁性大规模集成电路(LSI)挑战·····	(56)
一、磁性元件显微化·····	(56)
二、磁器件微型化的几个应用实例·····	(59)

第三部分 混晶电子学

〔一〕 混晶电子学简介·····	(67)
〔二〕 混晶半导体生长的原子模型·····	(70)
一、准平衡生长法的原子生长机制·····	(70)
二、非平衡生长法的原子生长机制·····	(74)
〔三〕 混晶半导体的微观结构·····	(77)
一、实验观察·····	(77)
二、问题的提出·····	(79)
三、理论分析结果·····	(80)
〔四〕 混晶半导体的缺陷·····	(85)
〔五〕 超晶格混晶中的量子波现象·····	(91)

第四部分 集离子束技术的基础和应用

〔一〕 集离子束技术总论·····	(99)
一、ICB法形成原子团的机理·····	(100)
二、ICB法蒸镀设备·····	(102)
三、ICB法制成的薄膜的应用·····	(103)
〔二〕 集离子束技术的成膜机理·····	(109)
一、ICB法成膜的影响因素·····	(109)
二、ICB法的成膜过程及其控制·····	(110)
三、ICB法控制结晶生长·····	(113)
〔三〕 集离子束技术制备金属、化合物薄膜·····	(118)
一、用ICB方法制备薄膜·····	(118)
二、用反应ICB方法制备薄膜·····	(122)

- 三、用ICB-微波离子源方法制备薄膜·····(123)
- 〔四〕 集离子束技术制备有机物薄膜·····(126)
 - 一、用ICB技术制备有机薄膜·····(126)
 - 二、用ICB技术蒸镀蒽薄膜·····(128)
 - 三、用ICB技术蒸镀铜酞菁 (CuPC) 薄膜·····(129)
 - 四、用ICB技术制备聚乙烯 (PE) 薄膜·····(130)

第五部分 有机化学资源

- 〔一〕 碳质液晶化学和碳纤维·····(137)
 - 一、碳纤维的特点和用途·····(137)
 - 二、碳纤维的制造原理和存在问题·····(138)
 - 三、沥青基碳纤维的可能和课题·····(138)
 - 四、碳质液晶的结构和性能·····(139)
 - 五、碳质液晶的调制·····(140)
 - 六、碳质液晶的纺丝·····(143)
 - 七、液晶沥青纤维的不融化反应机构及促进·····(144)
 - 八、用延伸碳化法提高取向性·····(145)
 - 九、碳质液晶的利用·····(146)
 - 十、碳纤维的碳被覆·····(146)
- 〔二〕 碳纤维上被覆金属的新型复合材料·····(148)
- 〔三〕 用化学修饰法开发纤维素的功能·····(155)
 - 一、生物医学材料化·····(155)
 - 二、通过控制分子聚集状态进行功能开发·····(158)
- 〔四〕 碳氟化合物系气体材料和臭氧问题·····(161)
 - 一、碳氟化合物的特性·····(162)
 - 二、代替CFC 氟里昂的开发·····(164)

第六部分 分子设计的基础

- 〔一〕 分子设计概念·····(169)
- 〔二〕 通过合成主体进行分子识别·····(172)

〔三〕	从高自旋分子到有机强磁体	(180)
一、	分子设计的必要性和基本方针	(180)
二、	高自旋有机分子的设计和构筑	(181)
三、	在分子间使自旋排齐的研究	(186)
四、	分子铁氧体磁体	(187)
〔四〕	通过电子的授受进行分子设计	(189)
一、	Phenalenyl 类的结构和电子特性	(189)
二、	多阶段两性氧化还原体系的分子设计	(190)
三、	高电子供与性及受容性碳氢化合物	(193)
四、	今后的展望	(195)

第七部分 新的表面分析技术

〔一〕	软X射线用多层膜	(199)
一、	超薄膜成膜过程的现场观测	(200)
二、	光化学气相沉积法用耐热多层膜滤光器	(206)
〔二〕	用拉曼散射法观测表面(界面)	
—	作为表面评价技术的拉曼光谱	(211)
一、	拉曼散射法是什么样的方法	(211)
二、	物质性质与激子的关系	(214)
三、	用拉曼散射法分析表面物质性质	(214)
四、	拉曼散射法的优点与存在问题	(217)
〔三〕	表面原子图像的观察和原子水平的分析	(219)
一、	借助于电子束激发X射线全反射角分光法(电子束TRAXS)对表面原子点阵结构的研究	(220)
二、	应用离子束AES、离子束TRAXS的表面研究	(223)
三、	凭借新的表面原子排列结构观察装置而开发的表面研究	(224)
〔四〕	观察表面原子结构的新分析器	(226)

第一部分

轻合金非晶态材料及异质 材料界面的物性

〔一〕高强度非晶态轻合金的魅力

从1960年开始，非晶态合金以它独具的魅力登上了新材料的舞台，早期的非晶态合金采用在贵金属中（Au、Pt、Pd等）添加20%（原子百分比）P、Si等半金属的方法制成。进入70年代以后，开始开发以Fe、Co、Ni等3d过渡族金属为主的非晶态合金，它们具有高韧性、高耐蚀性和高软磁性等优异的材料性能。

目前，制备非晶态合金的方法有气相沉积法、液相急冷法、固相反应法和化学反应法等多种技术。用这些方法已经制备了薄膜、微粒、粉末、薄带、线材等各种非晶态合金。它们作为高强度材料、电磁材料、耐蚀材料广泛地应用于工业生产中。尽管非晶态轻合金的研究不断得到发展，但是对于以铝和镁为主的轻合金的研究却寥寥无几。原因是在铝和镁系合金中不仅得不到单相非晶态，而且材料具有脆性、热稳定性差，即在常温时效时就发生结晶。1987年日本东北大学金属材料研究所增本健等在广泛研究了上述合金组成的基础上，发现某些三元铝合金具有韧性，于是在1988年开发了稳定性高、强度和耐蚀性优良的非晶态轻合金。

一、非晶态铝合金的性质

1. 合金组成

在60年代初期，使用液体急冷法主要研究了Al-Si、Al-Ge、Al-Cu、Al-Ni、Al-Cr、Al-Pd等二元系铝合金。这些合金不是单相非晶态，而是包含许多结晶相的混合组织。到了80年代初发现了Al-Fe-B、Al-Co-B单相非晶态铝合金。

目前已知的非晶态铝合金的组成大致分为以下三类：

(1) Al-M-X系

M: 过渡族金属 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo);

X: 半金属 (B, Si, Ge)。

(2) Al-M₁-M₂系

M₁: 过渡族金属 (Fe, Co, Ni, Cu);

M₂: 过渡族金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo)。

(3) Al-Re系及Al-Re-M₁系

M₁: 过渡族金属 (Fe, Co, Ni, Cu);

Re: 稀土金属 (Y, La, Ce)。

具有良好的韧性和变形性能的Al基非晶态合金, 仅限于Al-Ni-Si、Al-Cu-V、Al-Ni-M₂、Al-RE-Ni (RE: Y, La, Ce) 合金系。其中, Al-RE-Ni系合金具有明显的玻璃转变点, 因而是很稳定的非晶态合金。

图1及图2是Al-Y-M₁系三元合金的非晶态形成范围。对

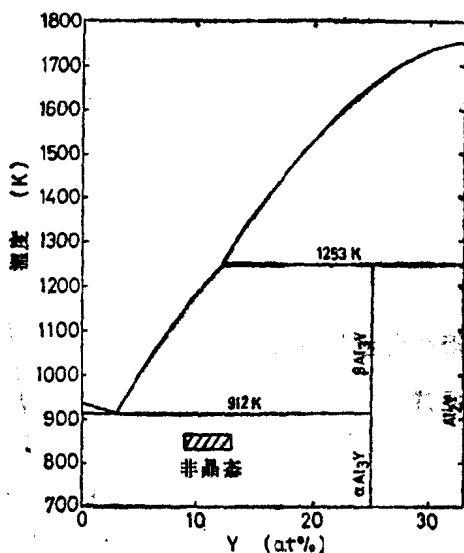


图1 Al-Y二元状态图和液体急冷法得到的单相非晶态的形成范围

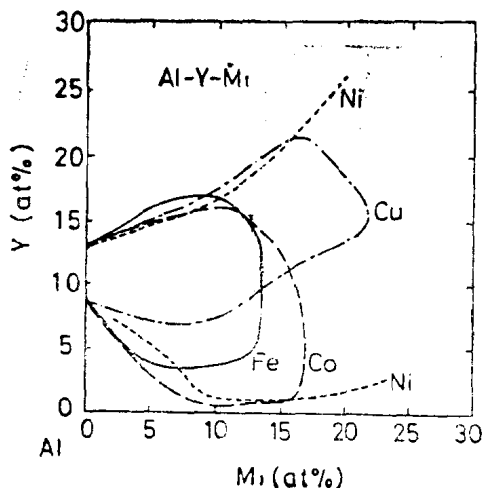


图2 Al-Y-M₁ (M₁: Fe, Co, Ni, Cu) 系三元合金的非晶态形成范围

于Al-Y系二元合金，如图1所示，在约9~13at%Y的范围内形成非晶态相，这种范围与以往经验不同之处是，能在共晶组成附近容易得到非晶态相的一般判据。另外，在Al-Y合金中添加过渡族金属元素Fe、Co、Ni、Cu，有助于扩大非晶态的形成范围。（见图2），特别是添加Ni的效果最明显。这种倾向在Al-La-M₁、Al-Ce-M₁合金中也一样。因此，Al-RE-Ni系最易形成非晶态合金。

2. 非晶态相的稳定性

非晶态合金处于非平衡状态，其自由能高于平衡晶态的自由能。在适当的条件下，它将向能量较低的亚稳非晶态或平衡晶态转变。在较低温度下，一般发生向较稳定的亚稳非晶态转变，这种过程称为结构弛豫。在较高温度下，原子克服位垒重新排列成平衡晶态或亚稳晶态，称为金属玻璃的结晶。在发生结晶以后，就会丧失其优良的特性。因此，结晶化温度越高越好。

用 T_x 表示结晶开始转化温度，可以从图3看到，Al-RE-M

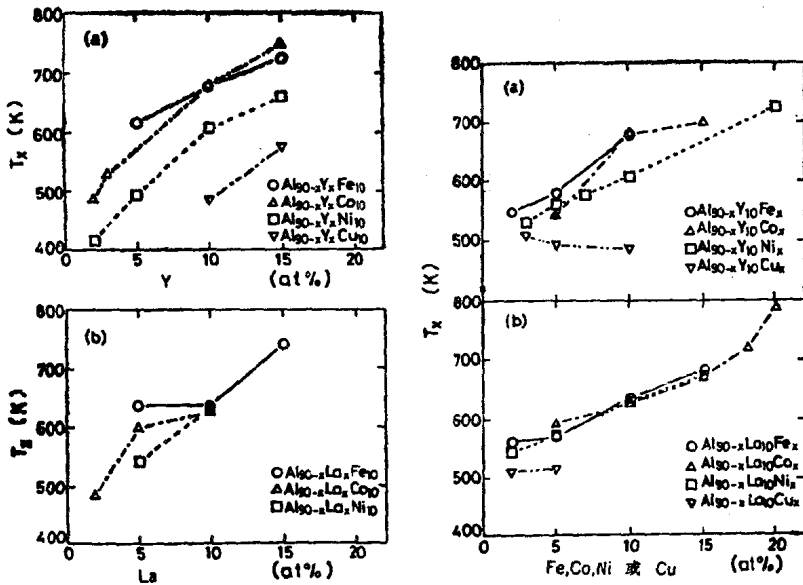


图3 Al-RE-M系三元非晶态合金的结晶开始转化温度 T_x 与合金成份的关系

系合金的 T_x 随着Y或者La量的增加而上升，或者随着Fe、Co、Ni量的增加而上升，竟达到了700K (427℃)。在此以前，非晶态铝基合金的 T_x 只有450K (177℃)。

3. 机械性能

一般说来，非晶态合金比晶态合金强度高。这是由于非晶态结构中没有易滑移面和易动的晶格缺陷及薄弱的晶界。例如：非晶态铁基合金具有约4000 MPa的强度，比最强的钢琴线的强度3000 MPa还高。可是对于铝基非晶态合金却很难测定它的机械性能。这是因为大部分Al基非晶态合金都很脆。然而经科学工作者们不懈的努力，终于填补了这一空白。表1的数据为具有代表性的测定结果。可以看到，Al-Y-Ni和Al-La-Ni系合金的抗拉强度约是1000 MPa，杨氏模量为80000 MPa，硬度是300 DPN，延伸率约为10%，可见该合金系具有很高的强度。

表1 具有代表性的非晶态Al基合金的机械性能

合金组成 (原子%)	抗拉强度 (MPa)	杨氏模量 (MPa)	硬度 (DPN)	延伸率 (%)	结晶开始转化 温度 (K)
Al ₇₀ Si ₁₂ Ni ₁₀	440	—	370	1.4	465
Al ₈₀ Zr ₅ Ni ₁₀	800	80400	340	1.0	515
Al ₈₇ Y ₈ Ni ₅	1140	71200	300	1.6	560
Al ₈₅ Y ₁₀ Ni ₅	920	62800	380	1.5	580
Al ₈₇ La ₈ Ni ₅	1080	88900	260	1.2	550
Al ₈₄ La ₈ Ni ₁₀	1010	83600	270	1.2	560

非晶态铝基合金不仅具有高强度，而且具有高韧性。根据温度的不同，非晶态合金的塑性变形行为可以为二种：一种是在低温下产生不均匀变形（沿定域滑移带的集中变形）；另一种是在 $0.7\sim 0.8T_g$ 以上（ T_g 是玻璃态转变温度）产生的均匀变形。图4表明在400K以下是不均匀变形，在400K以上是均匀变形。常温下铝合金的塑性变形是由于局部产生滑移带，屈服后在一定的剪切应力下进行变形。微观上无加工硬化，近于完全弹塑性体。

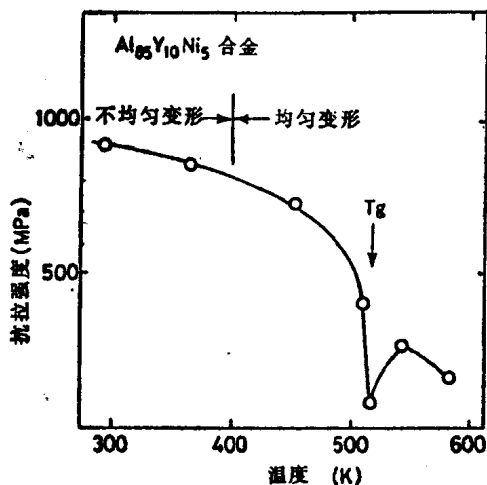


图4 Al₈₅Y₁₀Ni₅非晶态合金的抗拉强度与温度的关系（在每个温度下加热5分后测定）

因此,在拉伸应力下,屈服应力和断裂应力相等,伸长很小。但是在复杂应力分布状态下,铝基非晶态合金却有明显的延展性,达到50%以上,在 $0.8T_g$ 以上呈现出粘性流动塑性变形,约产生5~10%的延伸。特别是在 T_g 温度附近,材料具有超塑性延伸。这种性质对于这类合金的加工,特别是粉末烧结会起到极其重要的作用。

$Al_{85}Y_{10}Ni_5$ (原子百分比)非晶态合金的延伸率与温度的关系见图5。从图中可以看到,如果连续加热(5K/min), T_g 和 T_f 温度稍稍增高,延伸率急剧地下降并又上升的温度约在540K附近。

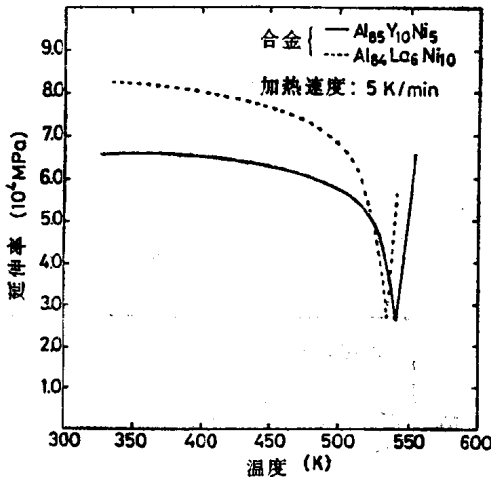


图5 $Al_{85}Y_{10}Ni_5$ 和 $Al_{84}La_6Ni_{10}$ 非晶态合金的延伸率和温度的关系

4. 耐蚀性

铝合金在酸性溶液中具有耐蚀性,而在中性与碱性溶液中耐蚀性较低。表-2是 $Al_{85}Y_{10}Ni_5$ 非晶态合金在1N的盐酸水溶液中和在0.25N的苛性钠水溶液中与纯铝和超硬铝耐蚀性试验结果的对比(在常温下)。非晶态铝合金在盐酸水溶液中腐蚀速度为0.055mm/年;在苛性钠水溶液中,腐蚀速度为2.5mm/年,比

表-2 Al₈₅Y₁₀Ni₅非晶态合金和结晶铝合金的耐蚀性试验
(mm/年)

合 金	溶 液	
	1N盐酸水溶液	0.25N苛性钠水溶液
非晶态合金	0.055	2.5
纯 铝	1.7	83.0
超硬铝 (市售) (7178-T6)	13.0	170.0

结晶态纯铝和超硬铝小一个数量级以上。

这种非晶态合金的高耐蚀性在Fe-Cr基非晶态合金中也可以看到，其主要原因如下：

(1) 在非晶态合金中，不存在结晶合金那种晶界、析出物、偏析等等结构上的不均匀性和化学不均匀性。

(2) 由于非晶态合金本身具有化学活性，在合金母相中含有形成纯化膜的元素时，迅速形成高纯度，高耐蚀性的纯化膜。因此，铝基非晶态合金有可能具有耐应力腐蚀性质。而在结晶态高强度铝合金中存在的主要问题之一就是应力腐蚀断裂。强度越高，应力腐蚀越显著。人们曾为解决这个问题做过许多努力。非晶态合金有可能是解决这个问题的最好方法。

二、非晶态镁合金的性质

1. 合金的组成和结晶开始转化温度

在金属中，Mg(1.7g/cm³)、Al(2.7g/cm³)、Ti(4.7/cm³)由于密度小，是制造轻金属的重要原材料。对于镁合金来说，下列合金组成容易形成非晶态合金。

Mg-RE-M₁系

RE: 稀土金属 (如Ce) ;

M₁: 过渡金属 (如Cu、Ni)。